



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261 464

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 06 86
(21) PV 4520-96.7

(51) Int. Cl.⁴

C 11 C 3/06

(40) Zveřejněno 15 07 88
(45) Vydáno 2.1.1990

(73)
Autor vynálezu

KAREŠ EMIL ing. CSc.,
SCHWARZ WALTER ing.,
LIST JAROSLAV ing. CSc.,
RŮŽIČKA JIŘÍ ing.,
ZVOLSKÝ KAREL RNDr., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob výroby monoacylglycerolů

Řešení se týká výroby potravinářských emulgátorů, a to monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin katalytickou glycerolýzou tuků při 230 °C s deaktivací katalyzátoru (CaO) definovaných množstvím kyseliny ortofoforečné při reakční teplotě, separací deaktivovaného katalyzátoru odstředováním při 120 až 125 °C a izolací monoacylglycerolů molekulární destilací. Způsob umožňuje nekolikanásobné opakované využití nezreagovaných a vedlejších produktů glycerolýzy.

Vynález se týká monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin $C_{12} - C_{24}$. Tyto monoacylglyceroly jsou povrchově aktivní látky, které se používají jako emulgátory, a to zejména v potravinářském průmyslu.

Nejobvyklejší průmyslová výroba monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin je založena na alkoholýze tuků glycerolem. Jedná se o vratnou reakci probíhající obvykle při teplotách 200 - 280 °C, případně i vyšších, a to většinou za přítomnosti katalyzátoru, kterým bývá hydroxid nebo oxid alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin. Monoacylglyceroly se z reakční směsi, většinou po neutralizaci katalyzátoru, získávají např. molekulární destilací nebo extrakcí. Přitom je snahou znovu použít nezreagované nebo vedlejší produkty alkoholýzy. Výrobní postupy jsou většinou diskontinuální, popsány jsou však i postupy kontinuální, u kterých se kladé důraz na intenzivní promíchávání reakční směsi.

Nevýhodou známých způsobů výroby monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin je zejména to, že neutralizací katalyzátoru vzniká jemně rozptýlená sůl, kterou lze jen velmi obtížně odstranit, což snižuje možnost opakovaného využití nezreagovaných podílů a vedlejších produktů alkoholýzy.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob výroby monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin $C_{12} - C_{24}$ podle vynálezu, při kterém reaguje tuk s glycerolem, hmotnostní poměr tuku ke glycerolu je 3 : 1, za přítomnosti 0,02 - 0,2 % hmotnostních oxidu vápenatého jako katalyzátoru (vztaženo na tuk), přičemž reakční teplota je 220 - 250 °C. Po ukončení reakce se oxid vápenatý deaktivuje přesně definovaným množstvím kyseliny ortofoforečné a odděluje se od reakční směsi, ze které se potom nejméně dvoustupňovou molekulární destilací izolují monoacylglyceroly. Postupuje se tak, že se v prvním stupni molekulární destilace, což může být i více stupňů tvořících její první fázi, odstraňuje zbytek glycerolu a tukový podíl tvořený zejména monoacylglyceroly a volnými alifatickými monokarboxylovými kyselinami a ve druhém stupni se získává finální produkt, a to jako destilát obsahující nejméně 90 % hmotnostních monoacylglycerolů. Destilační zbytek obsahuje nejméně 70 % hmotnostních diacylglycerolů. Postup se vyznačuje

tím, že se deaktivace oxidu vápenatého provádí při reakční teplotě 220 - 250 °C přidavkem kyseliny ortofosforečné (H_3PO_4), přičemž na jeden mol oxidu vápenatého připadá 0,7 molu kyseliny ortofosforečné, přičemž se s výhodou používá kyselina o koncentraci nejméně 75 % hmotnostních. Reakční směs se potom ochlazuje na 120 - 140 °C a při této teplotě se odstřeďováním odstraňuje volný glycerol nerozpuštěný v tukové fázi a kaly, které obsahují deaktivovaný oxid vápenatý ve formě solí kyseliny ortofosforečné. Volný glycerol získaný odstřeďováním a/nebo molekulární destilací a/nebo tukový podíl získaný molekulární destilací a/nebo destilační zbytek z předcházející šarže se přidávají do výchozí reakční směsi následující šarže, přičemž toto opětovné použití, s výhodou všech uvedených nezreagovaných a vedlejších produktů, je možno provést nejméně šestkrát za sebou. Glycerol z předcházející šarže přitom tvoří maximálně 70 % hmotnostních z celkového obsahu glycerolu v čerstvé reakční směsi a tukový podíl získaný při molekulární destilaci a/nebo destilační zbytek z molekulární destilace tvoří vždy maximálně 50 % hmotnostních z celkového tukového podílu v čerstvé reakční směsi.

Výhodou způsobu přípravy monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin podle vynálezu je to, že se pracuje při nižších teplotách, je možno opakovaně využít nezreagované podíly a vedlejší produkty a snižuje se tvorba polyglycerolů i rozklad glycerolu. Tím se snižuje celková spotřeba surovin v průměru o více než 10 % hmotnostních. Vzhledem ke způsobu deaktivace a odstřeďování oxidu vápenatého se netvoří usazeniny na destilačním zařízení. Destilační zbytek z molekulární destilace je sám o sobě kvalitním poloproduktem k přípravě potravinářských emulgátorů.

Způsob výroby monoacylglycerolů podle vynálezu blíže objasňují následující příklady.

Příklad 1

Do skleněné baňky o objemu 4,5 l byly nasazeny 3 kg reakční směsi, která obsahovala 75 hmotnostních dílů (dále jen hm. d.) plně ztuženého loje (dále jen loje) a 25 hm. d. glycerolu. Po zahřátí směsi na 230 °C bylo přidáno 0,05 % hmotnostních oxidu vápenatého (vztaženo na lůj), a to ve formě suspenze v glycerolu. Po hodině byl oxid vápenatý deaktivován při 230 °C přidavkem 75procentní kyseliny ortofosforečné do reakční směsi, přičemž na 1 mol oxidu vápenatého připadlo 0,7 molu kyseliny ortofosforečné.

Reakční směs se potom ochladila na 120°C a při této teplotě byl ze směsi v odstředivce oddělen nerozpuštěný glycerol a kaly obsahující oxid vápenatý deaktivovaný kyselinou ortofosforečnou (dale jen kaly). Zbylá reakční směs obsahovala 9,4 % hmotnostních volného glycerolu, 51,4 % hmotnostních monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin (dále jen MAG), $1,3 \cdot 10^{-3}$ % hmotnostních oxidu vápenatého a její barva byla charakterizována stupněm 8 barvoměrné stupnice podle ČSN 58 0101 (dále jen barvoměrné stupnice). Následovala dvoustupňová molekulární destilace. V prvním stupni byl při teplotě $175 - 180^{\circ}\text{C}$ oddestilován zbytek volného glycerolu a tukový podíl (dále jen TP) obsahující monoacylglyceroly, volné alifatické monokarboxylové kyseliny a malé množství diacylglycerolů a triacylglycerolů. Ve druhém stupni byl při $190 - 200^{\circ}\text{C}$ získán destilát obsahující 96,4 % hmotnostních MAG, $1,5 \cdot 10^{-4}$ % hmotnostních oxidu vápenatého, 0,2 % hmotnostního glycerolu a jeho barva byla charakterizována stupněm 4 barvoměrné stupnice. Destilační zbytek obsahoval 7,3 % hmotnostních MAG, 80,4 % hmotnostních diacylglycerolů (dále jen DAG), 12,3 % hmotnostních triacylglycerolů (dále jen TAG) a $2,3 \cdot 10^{-3}$ % hmotnostních oxidu vápenatého, přičemž barva byla charakterizována stupněm 12 barvoměrné stupnice.

Příklad 2

Do skleněné baňky o objemu 4,5 l byly nasazeny 3 kg reakční směsi tvořené jednak 35,7 hm. d. loje a 14,3 hm. d. glycerolu, jednak veškerými vratnými podíly z předcházející šarže zpracované postupem uvedeným v příkladu 1, tj. 7,1 hm. d. TP z prvního stupně molekulární destilace, 32,2 hm. d. destilačního zbytku, 4,3 hm. d. glycerolu z odstředivky a 7,8 hm. d. glycerolu z prvního stupně molekulární destilace. Reakční teplota a teplota deaktivace katalyzátoru (CaO) byla 220°C , teplota při odstřeďování glycerolu a kalů byla 125°C . Jinak byl postup shodný s postupem uvedeným v příkladu 1. Destilát obsahoval 94,2 % hmotnostních (dále jen hm.) MAG, 0,3 % hm. glycerolu, $1,1 \cdot 10^{-4}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 4 barvoměrné stupnice.

Příklad 3

Do skleněné baňky o objemu 4,5 l byly nasazeny 3 kg reakční směsi tvořené jednak 39,7 hm. d. loje a 8,4 hm. d. glycerolu, jednak veškerými vratnými podíly z předcházející šarže, jejíž

zpracování je uvedeno v příkladu 2, a sice 6,7 hm. d. TP z prvního stupně molekulární destilace, 28,6 hm. d. destilačního zbytku, 8,3 hm. d. glycerolu získaného odstřeďováním a 7,8 hm. d. glycerolu z molekulární destilace. Reakční teplota a teplota při deaktivaci oxidu vápenatého byla 250 °C, teplota při odstřeďování byla 140 °C. Jinak byl postup shodný s postupem v příkladu 1. Reakční směs po odstředění obsahovala 9,6 % hm. glycerolu, 51,4 % hm. MAG, $2,0 \cdot 10^{-3}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 11 barvoměrné stupnice. Destilát obsahoval 95,6 % hm. MAG, 0,1 % hm. glycerolu, $0,7 \cdot 10^{-4}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 4 barvoměrné stupnice. Destilační zbytek obsahoval 80,3 % hm. DAG, 13,9 % hm. TAG, 5,7 % hm. MAG a $5,1 \cdot 10^{-3}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 15 barvoměrné stupnice.

Příklad 4

Do skleněné baňky o objemu 4,5 l byla nasazena jednak čerstvá reakční směs obsahující 38,2 hm. d. loje a 10,1 hm. d. glycerolu, jednak veškeré vratné podíly z předešlé šarže, jejíž zpracování je uvedeno v příkladu 3, a sice 5,5 hm. d. TP z molekulární destilace, 31,3 hm. d. destilačního zbytku, 8,1 hm. d. odstředěného glycerolu a 6,8 hm. d. glycerolu z molekulární destilace. Reakční směs byla zpracována postupem uvedeným v příkladu 1. Destilát obsahoval 95,1 % hm. MAG, 0,2 % hm. glycerolu a $1,3 \cdot 10^{-4}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 4 barvoměrné stupnice.

Příklad 5

Do skleněné baňky o objemu 4,5 l byla nasazena jednak čerstvá reakční směs obsahující 40,8 hm. d. loje a 10,1 hm. d. glycerolu, jednak veškeré vratné podíly z předcházející šarže, jejíž zpracování uvádí příklad 4, a sice 4,0 hm. d. TP z molekulární destilace, 30,2 hm. d. destilačního zbytku, 7,5 hm. d. glycerolu získaného odstřeďováním a 7,4 hm. d. glycerolu z molekulární destilace. Postup zpracování byl shodný s postupem uvedeným v příkladu 1. Reakční směs po odstředění glycerolu a kalů obsahovala 10,0 % hm. glycerolu, 52,2 % hm. MAG, $2,7 \cdot 10^{-3}$ % hm. oxidu vápenatého a její barva odpovídala stupni 14 barvoměrné stupnice. Destilát obsahoval 94,8 % hm. MAG, 0,3 % hm. glycerolu, $1,1 \cdot 10^{-4}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 4 barvoměrné stupnice. Destilační zbytek obsahoval 72,7 % hm. DAG, 17,0 % hm. MAG, 10,3 % hm. TAG a $1,0 \cdot 10^{-2}$ oxidu vápenatého, barva - stupeň 17 barvoměrné stupnice.

Příklad 6

281 484

Do skleněné baňky o objemu 4,5 l byly nasazeny 3 kg reakční směsi, která obsahovala 39,8 hm. d. loje a 10,2 hm. d. čerstvého glycerolu a veškeré vratné podíly z předcházející šarže, jejíž zpracování uvádí příklad 5, a to 3,7 hm. d. TP z molekulární destilace, 31,4 hm. d. destilačního zbytku, 6,9 hm. d. glycerolu odděleného v odstředivce a 7,9 hm. d. glycerolu z molekulární destilace. Postup zpracování byl shodný s postupem uvedeným v příkladu 1. Destilát obsahoval 93,7 % hm. MAG, 0,1 % hm. glycerolu a $1,4 \cdot 10^{-4}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 5 barvoměrné stupnice.

Příklad 7

Do skleněné baňky o objemu 4,5 l byly nasazeny 3 kg reakční směsi obsahující jednak 41,5 hm. d. loje a 9,7 hm. d. glycerolu, jednak veškeré vratné podíly z předcházející šarže, jejíž zpracování je uvedeno v příkladu 6, tj. 3,0 hm. d. TP z molekulární destilace, 30,5 hm. d. destilačního zbytku, 7,5 hm. d. glycerolu odděleného v odstředivce a 7,7 hm. d. glycerolu z molekulární destilace. Postup zpracování byl shodný s postupem uvedeným v příkladu 1. Reakční směs po odstředění nerozpuštěného glycerolu a kalu obsahovala 10,0 % hm. glycerolu, 52,0 % hm. MAG, $2,7 \cdot 10^{-3}$ % hm. oxidu vápenatého a její barva odpovídala stupni 7 barvoměrné stupnice. Destilát obsahoval 92,9 % hm. MAG, 0,1 % hm. glycerolu a $1,2 \cdot 10^{-4}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 5 podle barvoměrné stupnice. Destilační zbytek obsahoval 80,0 % hm. DAG, 6,6 % hm. MAG, 13,4 % hm. TAG a $1,6 \cdot 10^{-2}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 18 barvoměrné stupnice.

Příklad 8

Čtvrtprovozní příprava. Do kotlíku o objemu 80 l bylo nasaženo 60 kg reakční směsi, která obsahovala 75 hm. d. loje a 25 hm. d. glycerolu. Po zahřátí směsi na 230°C bylo ke směsi přidáno 0,05 % hm. oxidu vápenatého (vztaženo na lůj), a to ve formě suspenze v glycerolu. Po hodině byl oxid vápenatý deaktivován při 230°C přídatkem 70procentní kyseliny ortofosforečné do reakční směsi, přičemž na 1 mol oxidu vápenatého připadlo 0,7 molu kyseliny. Reakční směs se potom ochladila na 120°C a při této teplotě byly v talířové samočisticí odstředivce LAPX 202 odděleny kaly a nerozpuštěný glycerol se zbytkovým obsahem 0,02 % hm. oxidu vápenatého. Zbývá reakční směs obsahující 9,3 % hm. volného

glycerolu, 51,4 % hm. MAG a $1,5 \cdot 10^{-3}$ % hm. oxidu vápenatého byla podrobena dvoustupňové molekulární destilaci za podmínek uvedených v příkladu 1. Destilát obsahoval 97,3 % hm. MAG, 0,1 % hm. glycerolu a $1,3 \cdot 10^{-4}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 4 barvoměrné stupnice. Destilační zbytek obsahoval 8,5 % hm. MAG, 79,7 % hm. DAG, 10,8 % hm. TAG a $2,5 \cdot 10^{-2}$ % hm. oxidu vápenatého, barva - stupeň 12 barvoměrné stupnice. Vratné podíly, tj. TP z molekulární destilace získaný v jejím prvním stupni, destilační zbytek, glycerol oddělený v odstředivce a glycerol z prvního stupně molekulární destilace se použily do násady následující šarže, a to opakovaně jako v příkladech 2 až 7.

Způsob výroby monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin podle vynálezu se uplatní zejména v tukovém průmyslu při výrobě emulgátorů použitelných v mnoha oblastech potravinářského průmyslu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

281 484

1. Způsob výroby monoacylglycerolů alifatických monokarboxylových kyselin C_{12} až C_{24} reakcí tuku s glycerolem při hmotnostním poměru tuku ke glycerolu 3 : 1, za teploty 220 až 250 °C s použitím oxidu vápenatého jako katalyzátoru, deaktivací katalyzátoru a jeho odstraněním z reakční směsi společně s částí volného glycerolu, vícestupňovou molekulární destilací zbylé reakční směsi, při které se odstraňuje zbytek volného glycerolu a tukový podíl obsahující volné alifatické monokarboxylové kyseliny a získávají se monoacylglyceroly ve formě destilátu a diacylglyceroly ve formě destilačního zbytku, vyznačený tím, že se deaktivace oxidu vápenatého provádí přidavkem kyseliny orthofosforečné do reakční směsi při teplotě 220 až 250 °C, s výhodou 230 °C, přičemž na 1 mol oxidu vápenatého připadá 0,5 až 0,8 molu, výhodně 0,7 molu kyseliny orthofosforečné, s výhodou o koncentraci nejméně 75 % hmotnostních, reakční směs se potom ochlazuje na 120 až 140 °C, s výhodou na 120 až 125 °C a odstřeďováním při této teplotě se odstraňuje deaktivovaný oxid vápenatý a část volného glycerolu, načež následuje molekulární destilace produktu, po které se volný glycerol získaný odstřeďováním a/nebo volný glycerol odstraněný molekulární destilací a/nebo tukový podíl obsahující volné alifatické monokarboxylové kyseliny, odstraněný molekulární destilací a/nebo destilační zbytek z jedné nebo více předcházejících šarží vracejí do výchozí reakční směsi následující šarže.
2. Způsob výroby monoacylglycerolů podle bodu 1, vyznačený tím, že vrácený glycerol tvoří až 70 % hmotnostních celkového obsahu glycerolu v reakční směsi a vrácený tukový podíl odstraněný molekulární destilací a/nebo vrácený destilační zbytek tvoří až 50 % hmotnostních celkového tukového podílu v reakční směsi, přičemž vrácení uvedených podílů se provádí alespoň šestkrát za sebou.